

2017年12月11日

## 「博士学位請求論文」審査報告書

審査委員 (主査) 理工学部 専任教授

氏名 崔 博坤 (印)

(副査) 理工学部 専任教授

氏名 立川 真樹 (印)

(副査) 理工学部 専任教授

氏名 平岡 和佳子 (印)

(副査) 明星大学理工学部 専任教授

氏名 原田久志 (印)

1 論文提出者 李 香 福

2 論文題名 外部電場のソノルミネセンスへの影響

(英文題) Effects of electric fields on sonoluminescence

### 3 論文の構成

第1章では、これまでのソノルミネセンス研究の成果と、外部電場の影響を調べるに至った背景が述べられている。本研究の目的は、通常ソノルミネセンスは青白いのに対し、偶然発見されたオレンジ色に発光するソノルミネセンスの発光機構を解明することである。第2章では、超音波キャビテーションとソノルミネセンスについての原理が書かれている。第3章は、装置、実験の方法について述べてある。

第4章はオレンジ発光するソノルミネセンスの発光分布、スペクトル測定、発光パルス測定の結果とその議論から成る。オレンジ発光が水分子の振動回転遷移によるものであることが結論された。その発光機構として気泡の帯電モデルを提案した。外部電場の影響で気泡/液体界面が電荷を帯び、その電荷を帯びた水分子が液滴とともに気泡内に入る。電荷が気泡界面からの電場により加速されて水の高エネルギー振動回転レベルを励起する、というモデルである。

第5章では、第4章の結果を受けて、そもそも発光する単一気泡（シングルバブルソノルミネセンス, SBSL）が帯電しているのかどうかを研究した。外部電場によって定在波にトラップされ

た気泡はわずかに移動することから、気泡は正に帯電していることを示した。

第6章は、本論文の結論、今後の展望を述べる。最後に、参考文献、謝辞、業績論文が付く。

#### 4 論文の概要

超音波キャビテーションとは、液体中に強力な超音波を照射することによって、無数の気泡が発生する現象のことをいう。音場下の気泡は、ある大きさまで成長すると急激に収縮し、数千度、数百気圧という高温高压場が気泡内部に形成される。近年、この気泡の急激な収縮に伴う物理的・化学的作用を産業に応用しようという試みが活発であるが、気泡崩壊時の極限状態を広く実用化するにはまだ解決すべき問題が残されている。これは、複雑なキャビテーション気泡の動力学の理解が未熟で、その制御を十分に行えないためである。このような気泡の極限状態を理解する上で有効とされるのは、気泡崩壊時に起こる微弱な発光、すなわちソノルミネセンスを観測することである。ソノルミネセンスは、2つに分けて説明される。1つは、定在波中にトラップされた単一気泡の発光現象で、シングルバブルソノルミネセンス(SBSL)と呼ばれる。もう一方は、多数の気泡の発光現象でマルチバブルソノルミネセンス(MBSL)と呼ばれる。ソノルミネセンスの発光メカニズムとして最も有力視されているのは、プラズマ制動放射説である。

我々がこれまで観測してきた水中からの周波数 1 MHz でのソノルミネセンスにおいて、異常な発光を観察することがあった。その際、セラミック振動子のグランド側電極が剥がれており、剥がれた境界から電場が漏れていることが推察された。通常のソノルミネセンスは青白いが、異常な発光はオレンジ色であった。第4章では、そのオレンジ発光の原因や発光機構を調べるため種々の実験を行った結果を述べている。発光分布写真から剥がれたグランド電極と圧電セラミックの境界、すなわち電場の大きさが大きい領域でのみ発光が起こったことがわかった。漏れ電圧は振動子表面で 3-4 V であった。発光スペクトルは 713 nm と 813 nm にブロードなピークを持ち、紫外から赤外領域に向かって強度が増加する連続スペクトルが観察された。飽和ガスを Kr, Ne, He, O<sub>2</sub> と変えてもガス特有の線スペクトルは観測されず、スペクトル形状は変化しなかったことから、飽和ガス由来ではないことがわかった。また、試料を Kr 飽和したエチレングリコールとエタノールに変えて同様な実験をしたところ、水とは異なった位置にピークをもつ連続スペクトルが観測された。このことは、オレンジ発光が圧電セラミック材料由来のものではないことを示唆している。もし、圧電セラミック由来であればスペクトルは試料溶液には依存しないはずである。

また、オレンジ発光と通常 SL の発光パルス測定を行い、比較した。両者とも発光パルスは超音波周期と同期して 1 周期に 2 回起こる。超音波強度を強くすると、通常 SL ではパルスの時間的規則性を失うが、オレンジ発光では規則性を失わない。このことは、オレンジ発光も気泡圧壊の際に発光することを示す。

以上から、オレンジ発光が水分子と関連することが示唆された。Kitagawa と Gaydon は水素一酸素炎からのスペクトルを測定し、水分子の振動回転遷移に起因することを報告している。彼らの結果と本実験で得られたスペクトルを比較すると、位置や強度に強い類似性が見られる。713 nm と 813 nm はそれぞれ振動モードで(3, 0, 1)と(2, 1, 1)から基底状態(0, 0, 0)への遷移に対応している。ただし、本結果ではスペクトル幅が広がっている。幅広がりの原因は、気泡圧壊時の高压によって一本一本の水分子の振動回転線が広がり、それらすべての発光線が重なった結果、ブロードな

連続成分になったと推察される。また後述する気泡内電場の影響による Stark 効果も幅広がりにより寄与している。

電場の影響下の水分子発光のメカニズムとして、気泡の帯電、また気泡をコンデンサーと仮定して新しいモデルを提案した。水中のキャビテーション気泡はもともと帯電しており、グラウンド電極の境界付近の強い電場によって、近くに存在する気泡壁の水分子が誘電、またはイオンの移動が起こり、帯電量が増加する。そして、気泡の合体・分裂による歪みで気泡表面の電荷がナノサイズのドロブレットとして気泡内部に入り、気泡内部の高温環境より電荷を持った水蒸気になる。気泡を球状のコンデンサーとして見なすと、電気容量は半径に比例する。気泡壁の電荷量を一定のまま気泡が収縮したとすると、半径が減少した分電気容量は減少するので、電圧が上昇することになる。この電圧増加によって気泡内部の電荷を持つ水蒸気分子が加速され、そのエネルギーの一部が水分子の高エネルギー振動回転レベルを励起する。そして脱励起の際に発光を起こす。

ナノサイズの気泡（ファインバブル）を洗浄や環境浄化に利用しようとする応用が期待されている。ファインバブルは負に帯電していることが従来から報告されているが、キャビテーション気泡でも同じなのかは興味深い問題であるが実証例はない。そこで、第 5 章では時間空間的に安定して発光する単一気泡（SBSL）を利用してその帯電状態を調べた。水中で単一気泡をはさむようにして径 0.5mm の白金電極を配置し、 $-150\text{V} \sim +150\text{V}$  の直流電圧を印加した。すると気泡はマイナス電圧では引力を、プラス電圧では斥力を感じるような位置変化を示した。また、発光量も電圧増加とともに減少した。これからキャビテーション気泡は正に帯電していると結論された。

## 5 論文の特質

強力超音波を水中に照射したとき、超音波の周期的圧力変化により多くの気泡が生成する。気泡は膨張・収縮を繰り返し、収縮時には断熱圧縮により約 1 万度、1000 気圧という高温高压の極限状態が出現する。その際にできるプラズマから制動放射が起き、発光する（ソノルミネセンス）。通常のソノルミネセンスは青白い発光であるが、本研究では過去の研究で観測されたことのないオレンジ発光を観測した。高周波超音波振動子のグラウンド電極を剥がすと、その部分から水中に電場が漏れ、それが振動子近傍にあるキャビテーション気泡に影響を与える。電場の影響によって気泡壁が帯電すると予想された。オレンジ発光のスペクトルを測定すると、近赤外域にピークをもつ特異なスペクトルであった。水中の溶存ガスを He, Ne, Kr,  $\text{O}_2$  と変えてもスペクトル形状が変化しないこと、またエタノールやエチレングリコールを試料にしたときとのスペクトル比較から、気泡中のガスに依存する放電ではなく、水分子由来であることがわかった。炎スペクトルの文献値との比較から、水分子の振動回転準位からの発光遷移であることがわかった。発光機構として、帯電した水分子が液滴として気泡内に入り、それが気泡壁電荷による高電圧で励起される、というモデルを提案した。また、キャビテーション気泡が帯電しているかどうかを確かめる実験を行った。発光する単一気泡に直流電圧をかけたところ、正に帯電していることが明らかになった。

本研究で得られた知見は、音響キャビテーションを種々の分野、特に化学・環境分野に応用する際の有力な指針となるはずである。

## 6 論文の評価

近年、音響キャビテーション気泡から生じる物理的・化学的・生物学的作用を産業や医学に応用しようという試みが活発であるが、気泡崩壊時の極限状態を広く実用化するにはまだ解決すべき問題が残されている。これは、複雑なキャビテーション気泡の動力学の理解が未熟で、その制御を十分に行えないためである。キャビテーション気泡の動力学を明らかにする上でソノルミネセンスの発光機構を探ることは欠かせないキーポイントである。本研究では、キャビテーション気泡に電場がかかる条件を設定して、ソノルミネセンスの新しいタイプの発光スペクトルを観察した。また、気泡の帯電について新たな知見を得た。本研究の意義は、電場がキャビテーション気泡に与える影響を初めて明らかにした点である。その成果の一部は国際学会（International Congress on Ultrasonics）や権威ある学術雑誌（Ultrasonics Sonochemistry）にて発表され、好評を博している。本論文は、音響キャビテーション研究の物理的・化学的基礎に寄与するとともに、新たな展開となるきっかけを与えている。

## 7 論文の判定

本学位請求論文は、理工学研究科において必要な研究指導を受けたうえ提出されたものであり、本学学位規程の手続きに従い、審査委員全員による所定の審査及び最終試験に合格したので、博士（理学）の学位を授与するに値するものと判定する。

以 上